

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

02.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 8月13日
Date of Application:

出願番号 特願2002-235553
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP 2002-235553]

出願人 旭化成株式会社
Applicant(s):

REC'D 17 OCT 2003

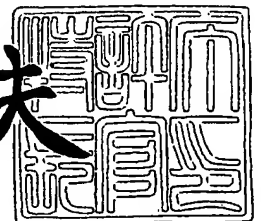
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 X1020531

【提出日】 平成14年 8月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 71/12

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成株式会社内

【氏名】 大関 寿朗

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成株式会社内

【氏名】 出口 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無機質充填材組成物および熱可塑性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) シラン化合物で表面処理した無機質充填材 1 0 0 重量部、(b) 官能基を有する熱可塑性エラストマー 1 0 ～ 2 0 0 重量部、および(c) 熱可塑性樹脂 0 ～ 1 0 0 重量部とを熔融混練して成る熱可塑性樹脂補強用無機質充填材組成物。

【請求項 2】 (a) 成分の無機質充填材が、アミノシラン化合物および／またはメルカプトシラン化合物で表面処理されたミネラルフィラーである請求項 1 に記載の無機質充填材組成物。

【請求項 3】 (b) 成分が、不飽和カルボン酸またはその官能的誘導体で変性されたスチレン系熱可塑性エラストマーである請求項 1 および 2 のいずれかに記載の無機質充填材組成物。

【請求項 4】 (b) 成分が、イミダゾリジノン化合物またはピロリドン化合物で変性されたスチレン系熱可塑性エラストマーである請求項 1 および 2 のいずれかに記載の無機質充填材組成物。

【請求項 5】 (c) 成分の熱可塑性樹脂が、ポリフェニレンエーテル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート、飽和ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂の少なくとも一種である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の無機質充填材組成物。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の (a) 無機質充填材組成物 1 0 0 重量部と (d) 熱可塑性樹脂 3 0 ～ 3 0 0 重量部とから成る熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の (a) 無機質充填材組成物 1 0 0 重量部、(d) 熱可塑性樹脂 3 0 ～ 3 0 0 重量部および (e) 芳香族燐酸エステル系難燃剤 5 ～ 1 0 0 重量部から成る熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】 (d) 成分の熱可塑性樹脂が、ポリフェニレンエーテル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート、飽和ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂の少なくとも一種である請求項 6 および 7 のい

れかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】 (c) 成分および (d) 成分の熱可塑性樹脂の主体が、ポリフェニレンエーテル系樹脂である請求項 6 および 7 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、剛性、耐衝撃性および表面平滑性に優れる無機質充填材で強化された熱可塑性樹脂組成物と該熱可塑性樹脂組成物を得るために用いられる無機充填材組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性樹脂は軽量性、易加工性あるいは電気絶縁性等に優れるため自動車分野、家電分野あるいはOA機器分野等に広く用いられている。

熱可塑性樹脂の欠点は金属に較べて剛性が低いことであり、剛性を上げるために無機質充填材を配合する手法が一般に用いられる。熱可塑性樹脂に無機質充填材を添加した場合、剛性あるいは機械的強度は向上するが、耐衝撃性および表面平滑性の低下が伴う。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、自動車分野、家電分野あるいはOA機器分野等に有効に使用できる、剛性、耐衝撃性および表面平滑性に優れる無機質充填材で強化された熱可塑性樹脂組成物および該熱可塑性樹脂組成物を得るに適した無機質充填材組成物を提供することを目的に行った。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、熱可塑性樹脂の耐衝撃性を大幅に損なうことなく剛性を賦与することを目的に鋭意検討を重ねた結果、シラン化合物で表面処理した無機質充填材と官能基を有する熱可塑性エラストマーと必要により熱可塑性樹脂とを予め溶

融混練して後、熱可塑性樹脂に配合することで剛性が大幅に向上し、無機質充填材による耐衝撃性や表面平滑性の低下が大幅に抑えられることを発見して目的を達成した。

【0005】

即ち本発明は、(a) シラン化合物で表面処理した無機質充填材 100 重量部、(b) 官能基を有する熱可塑性エラストマー 10～200 重量部、および (c) 熱可塑性樹脂 0～100 重量部とを熔融混練して成る無機質充填材組成物、ならびに該無機質充填材組成物 100 重量部と (d) 熱可塑性樹脂 30～300 重量部とから成る剛性、耐衝撃性および表面平滑性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【0006】

本発明の (a) 成分を構成する無機質充填材は熱可塑性樹脂を強化するために一般的に用いられるものである。その具体例としては、ガラスフィラー、シリカ、ワラストナイト、アルミナ、タルク、マイカ、クレー類、酸化チタン、亜鉛華、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。中でも本発明の目的のために好適なのはシリカ、タルク、マイカおよびクレー類等のミネラルフィラー類であり、特に好適なのはクレー類である。無機質充填材の形状は特に限定されるものではなく、繊維状、鱗片状、針状、粒状のいずれであっても良いし、二種以上を併用することもできる。

【0007】

本発明の (a) 成分において無機質充填材を表面処理するに用いられるシラン化合物は通常ガラスフィラーやミネラルフィラー等を表面処理するに用いられるものである。その具体例としては、ビニトリクロルシラン、ビニトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン化合物、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン化合物、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル) テトラサルファイド等の硫黄系シラン化合物、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン化合物、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ユレイドプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン化合物等が挙げられる。本発明の目的のために特

に好適なのはメルカプトシラン化合物およびアミノシラン化合物である。シラン化合物は単独で用いても二種類以上を併用しても良い。また異なるシラン化合物で表面処理した無機充填材を混合して用いることもできる。

【0008】

本発明の (b) 成分を構成する熱可塑性エラストマーとしては、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、弗素系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。これらの中でスチレン系熱可塑性エラストマーが特に好適に用いられる。

【0009】

スチレン系熱可塑性エラストマーとは、ポリスチレンブロックとゴム中間ブロックとを有するブロック共重合体であり、ゴム中間ブロックとしてはポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ (エチレン・ブチレン)、ポリ (エチレン・プロピレン)、ビニルポリイソプレン等が挙げられる。ゴム中間ブロックはこれらの組み合わせであっても良い。配列様式はリニアタイプでもラジアルタイプでも良い。またポリスチレンブロックとゴム中間ブロックの関係は二型、三型、四型の何れであっても良い。本発明の目的のために特に好適なのはゴム中間ブロックがポリ (エチレン・ブチレン) で三型のリニアタイプのブロック共重合体であるが、ゴム中間ブロック中に 30 重量%を超えない範囲でブタジエン単位が含まれたものであっても良い。

【0010】

本発明の (b) 成分を構成する熱可塑性エラストマーに賦与する官能基はカルボニル基およびアミノ基が好ましい。カルボニル基は熱可塑性エラストマーを不飽和カルボン酸またはその官能的誘導体で変性することで導入される。不飽和カルボン酸またはその官能的誘導体としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ハロゲン化マレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビシクロ-[2, 2, 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸等や、これらジカルボン酸の無水物、エステル、アミド、イミド等、更

にアクリル酸、メタクリル酸等や、これらのモノカルボン酸のエステル、アミド等が挙げられる。中でも特に好適に用いられるのは無水マレイン酸である。アミノ基は熱可塑性エラストマーにイミダゾリジノン化合物あるいはピロリドン化合物を反応させることによって導入される。

【0011】

イミダゾリジノン化合物としては、例えば、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジプロピル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-プロピル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-ブチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-(2-メトキシエチル)-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-(2-エトキシエチル)-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ(2-エトキシエチル)-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチルエチレンチオウレア、N, N'-ジエチルプロピレンウレア、N-メチル-N'-エチルプロピレンウレア、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン等が挙げられ、中でも1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましい。

【0012】

ピロリドン化合物としては、例えば、1-シクロヘキシル-2-ピロリドン、1-メチル-2-ピロリドン、1-エチル-2-ピロリドン、1-プロピル-2-ピロリドン、1-ブチル-2-ピロリドン、1-イソプロピル-2-ピロリドン、1, 5-ジメチル-2-ピロリドン、1-メトキシメチル-2-ピロリドン、1-メチル-2-ピペリドン、1, 4-ジメチル-2-ピペリドン、1-エチル-2-ピペリドン、1-イソプロピル-2-ピペリドン、1-イソプロピル-5, 5-ジメチル-2-ピペリドン等が挙げられ、中でも、1-メチル-2-ピロリドン、1-メチル-2-ピペリドンが好ましく、1-メチル-2-ピペリドンが、特に好ましい。

【0013】

本発明の(c)および(d)成分の熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンあるいはポリスチレン、スチレン-アクリロニ

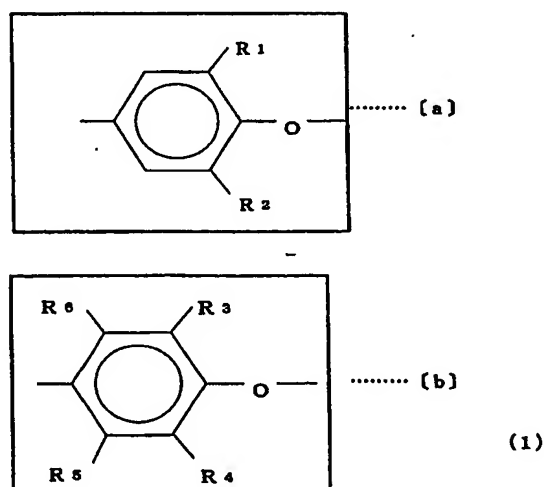
トリル共重合体、スチレンーアクリロニトリルーブタジエン三元共重合体等のスチレン系樹脂のごとき汎用樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル系樹脂あるいは飽和ポリエステルのごとき汎用性のエンジニアリングプラスチック、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイドあるいはポリアリレートのごとき特殊エンジニアリングプラスチック等が挙げられる。本発明のためには、中でもポリフェニレンエーテル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート、飽和ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂が好適に用いられ、更には、ポリフェニレンエーテル系樹脂が特に好適に用いられる。本発明において (c) 成分および (d) 成分の熱可塑性樹脂は同じものであっても良いし、異なるものであっても良い。

【0014】

本発明で使用するポリフェニレンエーテル系樹脂とは、次に示す一般式 (1) 、

【0015】

【化1】



【0016】

(式中、R1, R2, R3, R4, R5, R6 は炭素 1 ~ 4 のアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素等の一価の残基であり、R5, R6 は同時に水

素ではない)を繰り返し単位とし、構成単位が一般式(1)の〔a〕及び〔b〕からなる単独重合体、あるいは共重合体を使用できる。

【0017】

ポリフェニレンエーテル系樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル等のホモポリマーが挙げられる。

【0018】

ポリフェニレンエーテル共重合体は、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体あるいはo-クレゾールとの共重合体あるいは2,3,6-トリメチルフェノール及びo-クレゾールとの共重合体等、ポリフェニレンエーテル構造を主体としてなるポリフェニレンエーテル共重合体を包含する。

【0019】

また、本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂中には、本発明の主旨に反しない限り、従来ポリフェニレンエーテル樹脂中に存在させてもよいことが提案されている他の種々のフェニレンエーテルユニットを部分構造として含んでいても構わない。少量共存させることが提案されているものの例としては、特願昭63-12698号公報及び特開昭63-301222号公報に記載されている、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや、2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等が挙げられる。また、ポリフェニレンエーテル樹脂の主鎖中にジフェノキノン等が少量結合したものも含まれる。さらに、例えば特開平2-2768

23号公報、特開昭63-108059号公報、特開昭59-59724号公報等に記載されている、炭素-炭素二重結合を持つ化合物により変性されたポリフェニレンエーテルも含む。

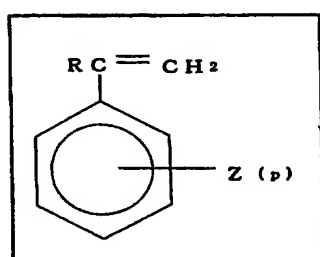
【0020】

本発明で使用されるスチレン系樹脂とは、スチレン系化合物、スチレン系化合物と共重合可能な化合物をゴム質重合体存在または非存在下に重合して得られる重合体である。

スチレン系化合物とは、一般式〔2〕

【0021】

【化2】



(2)

【0022】

(式中、Rは水素、低級アルキルまたはハロゲンを示し、Zはビニル、水素、ハロゲン及び低級アルキルよりなる群から選択され、pは0～5の整数である。)で表される化合物を意味する。

【0023】

これらの具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン等が挙げられる。また、スチレン系化合物と共重合可能な化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル化合物類；無水マレイン酸等の酸無水物等が挙げられ、スチレン系化合物と共に使用される。また、ゴム質重合体としては共役ジエン系ゴムおよび共役ジエンと芳香族ビニル化合物のコポリマーまたはこれらの水添物あるいはエチレン-プロピ

レン共重合体系ゴム等が挙げられる。本発明のために特に好適なポリスチレン系樹脂はポリスチレンおよびゴム強化ポリスチレンである。

【0024】

本発明で使用されるポリオレフィン系樹脂とはオレフィン化合物の少なくとも1種の重合体である。その具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1等の直鎖状 α -オレフィンや2-メチルプロペン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、5-メチルヘキセン-1、4-メチルヘキセン-1、4,4-ジメチルペンテン-1等の分岐状 α -オレフィン等の単独重合体または共重合体が挙げられる。

【0025】

これらの中で特に好適なのは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1を過半重量含む共重合体または単独重合体である。

本発明で使用されるポリカーボネートは、4,4-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパンをはじめとする4,4-ジオキシジアリルアルカン系ポリカーボネートである。本発明のために特に好適なのは4,4-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパンのポリカーボネートである。

【0026】

本発明で使用される飽和ポリエステル樹脂は公知の熱可塑性ポリエステルである。その具体例として、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が挙げられる。

本発明で使用されるポリアミド樹脂は公知の熱可塑性ポリアミドである。その具体例として、ポリアミド-4、ポリアミド-6、ポリアミド-4,6、ポリアミド-6,6、ポリアミド-3,4、ポリアミド-12、ポリアミド-11、ポリアミド-6,10等が挙げられる。本発明のために特に好適なのはポリアミド-6およびポリアミド-6,6である。

【0027】

本発明の(e)成分である芳香族燐酸エステル系難燃剤は特に限定されるもの

ではないが、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジキシレニルフェニルホスフェート、ヒドロキシノンビスフェノール、レゾルシノールビスホスフェート、ビスフェノールAビスホスフェート等のトリフェニル置換タイプの燐酸エステル類が好適に用いられる。これらは単独でも二種以上組み合わせて用いても良い。

【0028】

本発明において、(b)成分である官能基を有する熱可塑性エラストマーの添加量は、(a)成分100重量部に対して、10～200重量部の範囲より選ばれる。樹脂組成物の耐衝撃性および表面平滑性の観点から10重量部以上であることが好ましく、樹脂組成物の剛性および機械的強度の観点から200重量部以下であることが好ましい。

本発明において、(a)成分に対する(b)成分の量が少ない場合は機械的に溶融混練することが困難になる。このような場合は(c)成分を添加することで溶融混練を可能にできる。(a)成分に対する(b)成分の量が多い場合は添加する必要がない。(a)成分に対する(b)成分の量が少ない場合でも、(a)成分と(b)成分とを予め溶融混練することによる、耐衝撃性および表面平滑性の改良効果を最大限に発揮させるために100重量部以下の添加が好ましい。

【0029】

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、無機質充填材組成物100重量部に対する(d)成分の量は30～300重量部の範囲より選ばれる。耐衝撃性および表面平滑性の観点から30重量部以上が好ましく、剛性および機械的強度の観点から300重量部以下が好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、(e)成分である芳香族燐酸エステル系難燃剤の添加量は、無機質充填材組成物100重量部に対して、5～100重量部の範囲より選ばれる。難燃性の観点から5重量部以上が好ましく、耐熱性の観点から100重量部以下が好ましい。

【0030】

本発明の樹脂組成物には必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等

の安定剤類や可塑剤、核剤、耐電防止材、着色剤、離型剤等も添加することができる。この添加は無機質充填材組成物の調整時でも良いし、熱可塑性樹脂組成物の調整時でも良い。

本発明の組成物の調整方法は特に限定されるものではないが、無機質充填材組成物および熱可塑性樹脂組成物共に大量に安定して製造するには押出機が好適に用いられる。押出機を用いて調整するに際し、(a)成分、(b)成分および必要により(c)成分を押出機の最上流からフィードして溶融混練させ、(d)成分および必要により(e)成分を押出機の側面からフィードすることで熱可塑性樹脂組成物を得る方法をとることもできる。

【0031】

【発明の実施形態】

以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明するが、本発明がこれらの例によって何ら限定されるものではない。尚、以下の用いる部は重量部であり%は重量%である。

実施例および比較例に示す各物性は組成物をペレット化して射出成形して得た試験片に付き、以下の測定法により測定したものである。

(1) 曲げ弾性率 (剛性)

ASTM D790に基づき23℃にて測定。

(2) 落錘衝撃強さ (耐衝撃性)

50mm×90mm×2.5mm (厚さ)の平板を用い、東洋精機(株)製の落錘グラフィックインパクトテスターにより23℃における破壊時の全吸収エネルギーを測定。

(3) グロス (表面平滑性)

50mm×90mm×2.5mm (厚さ)の平板を用い、(株)村上色彩技術研究所製のグロスメーターGM-26Dにより平板中央のグロスを測定。

【0032】

参考例1 無機質充填材

(F-1) 表面処理していない平均粒子径1.4 μ mの焼成カオリン: 米国Engelhard社製TRANSLINK37

(F-2) アミノシランで表面処理した平均粒子径 $1.4\ \mu\text{m}$ の焼成カオリン：
米国 Engelhard 社製 TRANSLINK 445

(F-3) 表面処理していない平均粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$ のクレー：米国 J. M. Huber 社製 ポリフィル HG 90

(F-4) アミノシランで表面処理した平均粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$ のクレー：米国 J. M. Huber 社製 ニューロック 390

(F-5) メルカプトシランで表面処理した平均粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$ のクレー：米国 J. M. Huber 社製 ニューキャップ 290

【0033】

参考例 2 スチレン系熱可塑性エラストマー

(H-1) 官能基を有しないスチレン系熱可塑性エラストマー

旭化成 (株) 製 タフテック H1041

(H-2) カルボニル基を有するスチレン系熱可塑性エラストマー

旭化成 (株) 製 タフテック H1041 を 100 部、無水マレイン酸 1.0 部および日本油脂 (株) 製 パープチル D0.5 部を均一に混合した後、押出機を用いて 260°C にて溶融混練することで官能基を有するスチレン系熱可塑性エラストマーを得た。ナトリウムメチラートをを用いた滴定法によって求めた H1041 に対する無水マレイン酸の付加量は 0.4 部であった。

【0034】

(H-3) アミノ基を有するスチレン系熱可塑性エラストマー

窒素ガスで置換した攪拌機付きリアクターのシクロヘキサン溶剤中で、*n*-ブチルリチウムを重合開始剤として用い、数平均分子量が 40000、結合スチレン 30 重量%、ブタジエンの 1, 2-ビニル結合量が 38% のポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンの構造で、ポリマー鎖末端がリビングリチウムイオン構造を示すブロック共重合体を重合した。重合終了後、使用した *n*-ブチルリチウム量から重合体溶液中に存在するリチウムイオンに対して 1.5 倍モルの 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを加え 95°C にて 10 分間反応させた後、米国特許第 4501857 号に記載された方法にて水素添加反応をポリブタジエン部分のエチレン製不飽和結合量が 20% 未満になるまで定量的に継続して実

施し、水素添加率 8 1. 6 % のポリマーを得た。この水添反応後のポリマー溶液に熱劣化安定剤として 2, 6 - ジー t e r t - ブチルー p - クレゾールをポリマー 1 0 0 g に対して 0. 3 部添加し、溶剤であるシクロヘキサンを加熱除去し、ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有し、該ポリスチレン鎖末端に 2 級アミンが付加したスチレン系熱可塑性エラストマーを得た。

【0 0 3 5】

参考例 3 熱可塑性樹脂

(R-1) 固有粘度 (クロロホルム溶媒で 3 0 °C にて測定) が 0. 4 3 d l / g のポリマー片末端鎖がフェノール性水酸基を有するポリ (2, 6 - ジメチルー 1, 4 - フェニレン) エーテル。

(R-2) (R-1) 1 0 0 部に対して、無水マレイン酸 2 部を添加し、参考例 4 (E-2) の押出機を用いて、シリンダー温度 3 0 0 °C で、未反応の無水マレイン酸を減圧下で除去しながら熔融混練を行って、官能基を有するポリフェニレンエーテル樹脂を得た、ポリフェニレンエーテルに対する無水マレイン酸の付加量は 1. 1 部であった。

(R-3) ポリアミド: 宇部興産 (株) 製 U B E ナイロン 6 - 1 0 1 3 B。

(R-4) ポリプロピレン: 密度 0. 9 0 6、メルトフローレート 0. 4 のアイソタクチックポリプロピレン。

【0 0 3 6】

参考例 4 押出機

(E-1) ニーディングディスク L: 2 個、ニーディングディスク R: 3 個、シーリング: 1 個を有するスクリューを備えた池貝鉄工所 (株) 製の P C M 3 0 二軸押出機。

(E-2) 独国 W e r n e r & P f l e i d e r e r 社製 ベントポート付き Z S K 2 5 二軸押出機。

【0 0 3 7】

【実施例 1】

無機質充填材 (F-2) 1 0 0 部、スチレン系熱可塑性エラストマー (H-2

) 25部および熱可塑性樹脂(R-1)75部を、(E-1)の押出機を用いて、シリンダー温度300℃、スクリー回転数100rpmで熔融混練して無機質充填材組成物を得た。次いで、該無機質充填材組成物100部、熱可塑性樹脂(R-1)50部、A&M(株)製ゴム強化ポリスチレンH9302を100部、A&M(株)製ポリスチレン685を50部および2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)3部を(E-1)の押出機を用いて、シリンダー温度300℃、スクリー回転数100rpmで熔融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表1に示す。

【0038】

【比較例1】

実施例1の無機質充填材を(F-1)に替えた以外は実施例1を繰り返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表1に示す。

【0039】

【比較例2】

実施例1のスチレン系熱可塑性エラストマーを(H-2)に替えた以外は実施例1を繰り返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表1に示す。

【0040】

【比較例3】

スチレン系熱可塑性エラストマー(H-2)12.5部、熱可塑性樹脂(R-1)87.5部、A&M(株)製ゴム強化ポリスチレンH9302を100部、A&M(株)製ポリスチレン685を50部および2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)3部を(E-1)の押出機を用いて、シリンダー温度300℃、スクリー回転数100rpmで熔融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表1に示す。

【0041】

【実施例2】

無機質充填材(F-5)100部、スチレン系熱可塑性エラストマー(H-3)30部および熱可塑性樹脂(R-1)70部を、(E-1)の押出機を用いて

、シリンダー温度 300℃、スクリー回転数 100 rpm で溶融混練して無機質充填材組成物を得た。次いで、該無機質充填材組成物 100 部、熱可塑性樹脂 (R-1) 100 部、レゾルシノールビスホスフェート 50 部および BHT 2.5 部を (E-1) の押出機を用いて、シリンダー温度 300℃、スクリー回転数 100 rpm で溶融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表 2 に示す。

【0042】

【比較例 4】

無機質充填材 (F-5) 50 部、スチレン系熱可塑性エラストマー (H-3) 15 部、熱可塑性樹脂 (R-1) 135 部、レゾルシノールビスホスフェート 50 部および BHT 2.5 部を (E-1) の押出機を用いて、シリンダー温度 300℃、スクリー回転数 100 rpm で溶融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表 2 に示す。

【0043】

【実施例 3】

無機質充填材 (F-5) 50 部、スチレン系熱可塑性エラストマー (H-3) 15 部、熱可塑性樹脂 (R-1) 35 部および BHT 2.5 部を (E-3) 押出機の最上流からフィードして、シリンダー温度 300℃、スクリー回転数 100 rpm で溶融混練させつつ、熱可塑性樹脂 (R-1) 100 部およびレゾルシノールビスホスフェート 50 部を押出機の側面よりフィードすることで樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表 2 に示す。

【0044】

【実施例 4】

無機質充填材 (F-4) 100 部、スチレン系熱可塑性エラストマー (H-2) 30 部、熱可塑性樹脂 (R-2) 30 部および熱可塑性樹脂 (R-3) 40 部を、(E-1) の押出機を用いて、シリンダー温度 280℃、スクリー回転数 120 rpm で溶融混練して無機質充填材組成物を得た。次いで、該無機質充填材組成物 100 部および熱可塑性樹脂 (R-3) 100 部を (E-1) の押出機を用いて、シリンダー温度 280℃、スクリー回転数 120 rpm で溶融混練

して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表3に示す。

【0045】

【比較例5】

無機質充填材 (F-4) 50部、スチレン系熱可塑性エラストマー (H-2) 15部、熱可塑性樹脂 (R-2) 15部および熱可塑性樹脂 (R-3) 120部を (E-1) の押出機を用いて、シリンダー温度 280℃、スクリュウ回転数 120 r p m で熔融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表3に示す。

【0046】

【実施例5】

無機質充填材 (F-2) 100部、スチレン系熱可塑性エラストマー (H-3) 30部および熱可塑性樹脂 (R-1) 70部を (E-1) の押出機を用いて、シリンダー温度 280℃、スクリュウ回転数 120 r p m で熔融混練して無機質充填材組成物を得た。次いで、該無機質充填材組成物 100部および熱可塑性樹脂 (R-4) 100部を (E-1) の押出機を用いて、シリンダー温度 280℃、スクリュウ回転数 120 r p m で熔融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表3に示す。

【0047】

【比較例6】

実施例4の無機質充填材を (F-1) に、スチレン系熱可塑性エラストマーを (H-1) に替えて実施例1を繰り返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表3に示す。

【0048】

【表 1】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
曲げ弾性率	MPa	3600	3400	3300
落錐衝撃強さ	Joule	38	6	8
グロス	%	66	34	22
				2400
				44
				74

【0049】

【表 2】

	実施例 2	比較例 4	実施例 3
曲げ弾性率	MPa 3700	3000	3500
落錐衝撃強さ	Joule 44	4	38
グロス	% 72	54	70

【0050】

【表 3】

	実施例 4	比較例 5	実施例 5	比較例 6
曲げ弾性率	MPa 2000	1900	2100	1900
落錘衝撃強さ	Joule 52	21	46	22
グロス	% 78	52	68	48

【0051】

【発明の効果】

本発明の無機質充填剤組成物で強化された熱可塑性樹脂組成物は、剛性、耐衝撃性および表面平滑性に優れることがあきらかである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂の剛性を改良するために無機質充填材を配合するに際し、無機質充填材による耐衝撃性および表面平滑性の悪化を防止する。

【解決手段】 (a) シラン化合物で表面処理した無機質充填材 1 0 0 重量部と (b) 官能基を有する熱可塑性エラストマー 1 0 ～ 2 0 0 重量部および (c) 熱可塑性樹脂 0 ～ 1 0 0 重量部とを溶融混練して成る無機質充填材組成物 1 0 0 重量部と (d) 熱可塑性樹脂 3 0 ～ 3 0 0 重量部とから成る熱可塑性樹脂組成物。

【選択図】 選択図なし

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 X1020531
【提出日】 平成14年 8月14日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-235553

【補正をする者】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成株式会社内

【氏名】 大関 寿朗

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成株式会社内

【氏名】 山口 徹

【その他】 本特許願の発明者の氏名を「山口 徹」とすべきところ、願書を作成する際の、ワードプロセッサの入力ミスにより、誤って「出口 徹」として提出してしまいました。ここに手続補正書を提出し、発明者の氏名を訂正致します。

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-235553
受付番号	50201208026
書類名	手続補正書
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成 14 年 8 月 19 日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】	申請人
【識別番号】	000000033
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
【氏名又は名称】	旭化成株式会社

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 3 5 5 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 0 3 3]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

氏 名

旭化成株式会社